

326766

1er. CERTIFICADO DE ADICION
Case 652A Spain



326766

Memoria Descriptiva

sobre:

" Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 281.221, concedida el 10 de enero de 1963, por: " Procedimiento de obtención de óxido de etileno ".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en: 2 Park Avenue, New York 16, N.Y., E.E.UU. de A.

5. El presente invento se refiere a un catalizador para la producción de óxido de etileno mediante oxidación en fase de vapor del etileno. De una forma más específica, el presente invento se refiere a un catalizador superior en su comportamiento



5. químico y que muestra una mayor duración que los hasta ahora disponibles, aún en condiciones rigurosas del proceso de la oxidación. De una manera adicional, el presente invento se refiere a un procedimiento para la elaboración de este catalizador único en su género.

10. El óxido de etileno es un producto químico de extraordinaria importancia comercial. Hasta el momento se han desarrollado diversos procedimientos para la producción del óxido de etileno. No obstante, el procedimiento comercial más satisfactorio se centra alrededor de la oxidación en fase de vapor del etileno.

15. La característica más importante de este procedimiento, radica en el catalizador sobre el que pasa la mezcla de etileno y oxígeno y otros gases. Se ha hecho un considerable esfuerzo en hallar catalizadores que produzcan un gran rendimiento de óxido de etileno partiendo del etileno.

20. Uno de los objetos del invento es proporcionar un catalizador superior en su comportamiento a los que hay disponibles hasta el momento.

25. Otro de sus fines es proporcionar un procedimiento para la preparación de este catalizador perfeccionado.

Otros objetos del invento se pondrán de evidencia en el transcurso de la descripción siguiente.

30. Actualmente se ha descubierto que impregnando un soporte que posea determinadas propiedades

326766



- 3 -

- y características con una solución de sal de plata y secando y activando las partículas del soporte impregnado, se produce una composición de catalizador acabado que posee una utilidad sobresaliente en la producción del óxido de etileno. Se ha descubierto que resulta una producción mejorada de óxido de etileno mediante el uso del catalizador de este invento preparado de acuerdo con la definición de la presente memoria.
- 5.
10. De acuerdo con este invento, se pueden emplear partículas de soporte tipo esférico con un diámetro de partícula medio de aproximadamente 4,76 mm. Es natural que las partículas "esféricas" no formen una esfera perfecta y que los diámetros de partícula sean aproximados (variación ⁺ - 15%). También se pueden usar otras configuraciones de partícula que tengan un diámetro equivalente de hasta 4,76 mm (definiéndose el diámetro equivalente como el diámetro de una esfera que tenga la misma proporción entre la superficie exterior y el volumen bruto que las partículas en cuestión). Según se emplea en esta memoria, los diámetros de partícula de las partículas esféricas se refieren a la designación de los fabricantes.
- 15.
- 20.
25. El diámetro de poro por término medio de estas partículas es al menos de 10 micras y preferiblemente del orden de 10 a 70 micras aproximadamente. El área de superficie (incluyendo el área de los poros) de las partículas de soporte es bajo, siendo inferior a $1 \text{ m}^2/\text{gm}$ y es preferible que sea del orden
- 30.



de 0,1 a 0,2 m²/gm. De preferencia se usan partículas de soporte de silica-alúmina, aun cuando se pueden emplear otros materiales.

5. Se ha descubierto que los soportes de catalizadores que tienen las dimensiones especificadas anteriormente, o sea, el tamaño de partícula especificado acompañado del diámetro medio indicado de poros y la superficie indicada son los más satisfactorios para la producción de óxido de etileno en producciones muy notables.

10. Se ha averiguado que impregnando las citadas partículas de soporte con una solución de un compuesto de plata como puede ser lactato de plata y secándolas y activándolas apropiadamente, se obtienen composiciones catalizadoras de perfecto acabado con un contenido de plata que resultan eminentemente útiles y muy apropiadas para la producción de óxido de etileno por oxidación parcial del etileno.

15. En la forma de realización preferida del invento se forma una solución impregnante en agua de una sal de plata de un ácido carboxílico orgánico como es el ácido láctico. Es aún más conveniente que se añada óxido de plata a una solución acuosa de un ácido orgánico como es el ácido láctico y sometiéndola a reacción para formar una solución de sal de plata como es el lactato de plata. Pueden emplearse sales de plata de otros ácidos como son el oxálico, valérico y otros.

20. Es conveniente formar una solución muy

25.

30.

326766



- 5 -

5. concentrada de la sal de plata, v.g., del orden del 60 al 75%, para conseguir una gran concentración de plata en la composición final del catalizador. No obstante, las soluciones de sal de plata que tienen una concentración aproximada del orden del 25 al 80% pueden emplearse también.

10. A menudo es conveniente añadir una pequeña cantidad de un agente oxidante como es el peróxido de hidrógeno para evitar la reducción del compuesto de plata y la precipitación de plata metálica antes de la operación de impregnación de la partícula de soporte o durante la misma.

15. Se pueden añadir un promotor alcalinotérrico, preferiblemente bario, a la solución de sal de plata como, por ejemplo, como una solución de lactato de bario. Se añade el promotor en una cantidad de aproximadamente un 1% a un 25% del peso de la plata en el catalizador.

20. Las partículas de soporte del catalizador se impregnan por inmersión completa en la citada solución. Después de transcurrido un tiempo adecuado en inmersión, por ejemplo de 5 a 15 minutos o más, se separan las partículas impregnadas del resto de la solución mediante filtración, por ejemplo. Es importante que durante el tiempo de inmersión se mantenga la temperatura a aproximadamente 90 a 95°C.

30. Las partículas impregnadas se secan a temperatura moderada, preferiblemente de aproximadamente 20 a 175°C y mejor aún de unos 75°C a unos 150°C durante 10 horas por lo menos en una atmósfera de



aire.

5. Después de secar, se activan las partículas del catalizador calentándolas a una temperatura suficiente para descomponer la sal de plata orgánica. De preferencia, las partículas secas se calientan gradualmente en una atmósfera de aire a una temperatura del orden de 200 a 300°C o mayor y se mantienen después a esa temperatura durante el tiempo suficiente para completar la activación.

10. La composición catalítica acabada contiene aproximadamente de un 5 a un 25% en peso de plata. Las partículas de soporte pueden someterse a impregnaciones múltiples con un tratamiento intermedio de insolubilización para obtener catalizadores con un gran contenido de plata.

15. El catalizador se emplea en la producción de óxido de etileno por oxidación con oxígeno molecular de etileno. Se pueden emplear las condiciones de oxidación conocidas y empleadas en técnicas anteriormente. Estas condiciones implican normalmente una temperatura de reacción del orden de 150 a 400°C y corrientemente de 200 a 300°C. La presión de la reacción es normalmente de 3,51 a 35,15 kg/cm² y las mezclas de alimentación gaseosa contienen de un 0,5 a un 10% de etileno, de un 3 a un 20% de oxígeno y el resto inertes como son el nitrógeno y CO₂. Se emplean preferiblemente operaciones de reciclaje por lo que reacciona por paso una porción de etileno.

20. El gas de purga se oxida aproximadamente en una oxidación de alta conversión para recuperar lo más po-

25.

30.

326766

- 7 -



sible de óxido de etileno.

El ejemplo siguiente ilustra el presente invento. A menos que se indique lo contrario, las partes y porcentajes se dan en peso.

5.

Ejemplo - I.

A 1.224 partes de una solución al 85% de ácido láctico en agua se añaden lentamente con agitación 1.000 partes de óxido de plata en un periodo de aproximadamente 30 a 45 minutos. Durante la adición de óxido de plata se enfria la mezcla para evitar que suba la temperatura por encima de 95°C. Después de añadir todo el óxido de plata, se añaden a la mezcla lentamente 100 partes de peróxido de hidrógeno al 15% en agua. Resulta un lactato de plata amarillo claro y se añaden a esta solución 39 partes de una solución al 44,4% de lactato acuoso de bario.

10.

15.

20.

Las partículas de soporte empleadas en esta forma de realización del invento son esferas de un diámetro medio de 4,76 mm con la siguiente composición y características:



Al ₂ O ₃ %	86.96
SiO ₂ %	11.65
Fe ₂ O ₃ %	0.30
TiO ₂ %	0.42
CaO %	0.05
Na ₂ O %	0.32
MgO %	0.11
K ₂ O %	0.17
Porosidad aparente %	40.44
Absorción de agua %	19.23
Densidad volumétrica g/cm ³	1.9 - 2.1
Gravedad específica aparente g/cc	3.4 - 3.6
Densidad de aglomerado g/l.	1.132,5
Area de superficie m ² /gm.	Por debajo de 1
Diámetro medio de poros, micras	10 - 15

326766

- 9 -

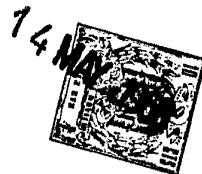


5. Las partículas de soporte se precalientan a una temperatura de aproximadamente 90 a 100°C y después se sumergen completamente en la solución de lactato de plata que se mantiene a una temperatura de 90 a 95°C. Después de una inmersión y tiempo de imbibición de 5 a 15 minutos con agitación de vez en cuando, se separan las partículas de soporte de la solución restante mediante escurrimiento.

10. Se escurren las partículas de soporte impregnadas durante unos 15 minutos y después se secan durante 10 horas por lo menos a una temperatura de 60 a 70°C en una atmósfera de aire. Las partículas impregnadas secadas de esta forma, se calientan de una forma gradual durante un espacio de aproximadamente cuatro horas a una temperatura de 250°C en una atmósfera de aire y se mantienen a 250°C durante cuatro horas más al objeto de completar la activación. El catalizador acabado contiene un 10,88% de plata en peso.

20. El catalizador activado se emplea en la producción de óxido de etileno mediante la oxidación parcial de etileno con oxígeno molecular. Una mezcla gaseosa que contiene aproximadamente un 5% de etileno, un 6% de oxígeno, un 5% de CO₂ y el resto de nitrógeno, se pasa por el citado catalizador a una velocidad de espacio de 600 litros de gas (STP) por litro de catalizador por hora a una temperatura de aproximadamente 250°C y a una presión de 16,87 kg/cm² aproximadamente.

30. Tiene lugar una conversión de aproximadamente



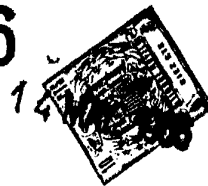
el 25% del etileno por paso con una selectividad molar a óxido de etileno de aproximadamente un 73%.

5. A título de comparación se preparó un catalizador de igual forma a la explicada a excepción de que las partículas de soporte tenían un diámetro medio de 6,35 mm y un diámetro medio de poros de 8,9 micras. El catalizador tenía aproximadamente un 9,5% de plata en peso. Cuando se empleó en la oxidación de etileno según se ha descrito, el resultado fue una conversión de aproximadamente el 12% de etileno con una selectividad de aproximadamente 65% a óxido de etileno.

10. Adicionalmente y a título de comparación, se preparó un catalizador según se ha indicado a excepción de que las partículas de soporte tenían un diámetro medio de 7,94 mm y un diámetro medio de poro de 6,5 micras. Cuando se empleó en la oxidación de etileno según se ha descrito anteriormente, se obtuvo una conversión de etileno del 16% aproximadamente con una selectividad aproximada del 62% a óxido de etileno.

15. Ahora se ha descubierto que se obtienen los mejores resultados en la producción de óxido de etileno con catalizadores que tengan un tamaño de soporte no superior a 4,76 mm. Con dichos catalizadores, se consigue una productividad significativamente mayor de óxido de etileno (expresadas en k° de óxido de etileno producidos por k° de catalizador por hora) que con catalizadores de mayor diámetro de soporte. Los resultados mejorados empleando los
- 20.
- 25.
- 30.

326766



- 11 -

tamaños menores de soporte se ilustran mediante el ejemplo siguiente:

E j e m p l o - I I

5. Se prepararon catalizadores de óxido de etileno sobre soportes de sílice-alúmina de 4,76 mm 6,36 mm y 7,94 mm de diámetro. Cada soporte tenía una porosidad de aproximadamente un 49 a un 54%. Los catalizadores se prepararon de la siguiente manera:

10. A 495 partes de una solución al 85% de ácido láctico en agua se añadieron lentamente, con agitación, 408 partes de óxido de plata durante un periodo de aproximadamente 2 a 8 horas. Mientras se añadía el óxido de plata se enfrió la mezcla para
15. evitar que subiera la temperatura por encima de 95°C. Después de haber añadido todo el óxido de plata, se añadieron lentamente a la mezcla 50 partes de peróxido de hidrógeno al 15% en agua. El resultado fue una solución amarilla clara de lactato de plata,
20. a la que se añadieron 125 partes de una solución acuosa al 60% de lactato de bario.

Las partículas de soporte empleadas tenían la composición y características siguientes:

326766

- 12 -



Al ₂ O ₃ %	86.96
SiO ₂ %	11.65
Fe ₂ O ₃ %	0.30
TiO ₂ %	0.42
CaO %	0.05
Na ₂ O %	0.32
MgO %	0.11
K ₂ O %	0.17
ZrO ₂ +	0.02
HfO ₂	
Porosidad aparente %	49 - 54%
Absorción de agua %	27 - 31
Densidad volumétrica gm/cm ³	1.6 - 1.8
Gravedad específica gm/cm ³	3.4 - 3.6
Densidad de aglomerado gm/lt	928,5 a 1.008,6
Area de superficie m ² /gm	menos de 1
Diámetro medio de poro, micras	25

326766



- 13 -

- Las partículas de soporte se precalentaron a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C y se inmergieron y sumergieron completamente en el lactato de plata cuya solución se mantuvo a una temperatura del orden de 80 a 120°C. Después de un tiempo de inmersión e imbibición de 30 a 60 minutos con agitado intermitente, se separaron las partículas de soporte impregnadas del resto de la solución mediante escurrimiento.
- 5.
10. Las partículas de soporte impregnado se escurrieron durante 15 minutos aproximadamente y después se secaron durante 12 horas a una temperatura de 100 a 150°C en una atmósfera de aire. Las partículas impregnadas secas se calentaron a 130°C-250°C durante un periodo de seis horas en una atmósfera de aire y después se calentaron a 350°C y se mantuvieron a 350°C durante 1-2 horas más al objeto de completar la activación. El catalizador acabado contenía un 15% de plata.
- 15.
20. El catalizador activado se empleo en la producción de óxido de etileno mediante oxidación parcial de etileno con oxígeno molecular. Una mezcla gaseosa que contenía aproximadamente un 5% de etileno, un 6% de oxígeno, un 6% de CO y el resto de nitrógeno se pasó por el citado catalizador a una velocidad de espacio de 7.000 litros de gas (STP) por litro de catalizador por hora a una temperatura de 245°C a una presión de aproximadamente 21,09 kg/cm².
- 25.
30. A continuación se expone el comportamiento



de los tres catalizadores preparados según se ha descrito:

Diámetro del soporte mm. (designación de fabricantes)	Selectividad aproximada de la reacción %	Productividad relativa del catalizador %	Concentración de óxido de etileno en el gas del pro- ducto %
7,94	70	100	0,70
6,36	70	116	0,89
4,76	70	134	1,06

5. La tabla anterior nos muestra que el soporte de 4,76 mm tiene la mejor productividad. Una productividad mayor significa que se necesita menos del costoso catalizador de plata para producir una cantidad dada de óxido de etileno. De esta forma, se consiguen considerables ahorros en costo empleando el soporte de 4,76 mm.

10. Estos ahorros pueden comprobarse también de otra manera. Puesto que la productividad del catalizador puede, en general, aumentar con el aumento de temperatura de reacción, es posible conseguir la misma productividad con catalizadores de 4,76 mm a menores temperaturas que con catalizadores de mayor tamaño a temperaturas más elevadas. Normalmente la duración del catalizador es mayor cuando éste actúa en temperaturas inferiores, siendo iguales el resto de las condiciones de la reacción. De esta forma a productividades iguales, el catalizador de 4,76 mm necesita normalmente ser

15.

20.

326766



- 15 -

reemplazado menos frecuentemente que el catalizador de partículas de mayor tamaño.

5. En general las partículas de soporte que muestran un comportamiento superior pueden ser las comprendidas entre 1,59 y 4,76 mm de diámetro. Los problemas inherentes a su manejo y la caída de presión excesiva hacen que sea insatisfactorio el empleo de partículas con un diámetro inferior a 1,59 mm.

10. Otro importante descubrimiento es que los soportes de 4,76 mm o menores que tengan una porosidad grande, o sea, una porosidad del 43% por lo menos, empleados en la preparación de los catalizadores de este invento, hacen que dichos catalizadores se comporten con mayor eficacia que los catalizadores preparados empleando soportes de una menor porosidad.

15. Los importantes perfeccionamientos obtenidos mediante el uso de soportes de gran porosidad quedan ilustrados mediante el ejemplo siguiente:

Ejemplo - III

20. Se preparó un soporte de 4,76 mm de sílice-alúmina con las características del ejemplo II, a excepción de que su porosidad era de aproximadamente un 37 a un 41%. De una forma similar se preparó un catalizador idéntico con una porosidad de

25. aproximadamente el 48 al 54%. Los catalizadores se sometieron a experimentación en condiciones equivalentes en el proceso siguiente. Una mezcla gaseosa que contenía aproximadamente un 5% de etileno, un 6% de oxígeno, un 6% de dióxido de carbono y el

30. resto de nitrógeno se pasó por los catalizadores a



una velocidad de espacio de 620 litros de gas (STP) por litro de catalizador por hora a una temperatura de aproximadamente 245°C y a una presión de aproximadamente una atmósfera. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Soporte	Porosidad	% de Selectividad	% de Concentración de óxido de etileno en el gas del producto.
A	37 - 41	71,9	0,33
B	48 - 54	73,0	1,25

Esta tabla muestra que el soporte más poroso ofrece una mayor productividad y mayor selectividad en la oxidación de etileno.

Una mayor productividad permite, según se ha indicado anteriormente, que se produzca una cantidad dada de óxido de etileno con menos catalizador o asegura, de otro modo, una mayor duración del catalizador con la misma productividad.

Las ventajas que se obtienen usando el soporte de mayor porosidad incluyen asimismo una oxidación más selectiva. De esta forma se necesita menos materia prima de etileno para producir una cantidad dada de óxido de etileno.

Se sometieron a investigación diversos procedimientos de manufactura para la producción del catalizador del invento. Se emplearon entre otros los

326766



- 17 -

5. procedimientos descritos en la patente norteamericana nº 2.477.435 y Canadiense 592.091 y aun cuando no resultaron insatisfactorios los catalizadores preparados mediante dichos procedimientos, su actividad química fué inferior.

10. Se descubrió que si se activaba el catalizador impregnado en una atmósfera con contenido de oxígeno en lugar de hacerlo en atmósferas de hidrógeno o nitrógeno, empleadas en técnicas anteriores, se podía obtener un catalizador más activo.

El ejemplo siguiente ilustra el efecto producido por una activación de aire.

E j e m p l o - I V

15. Se prepararon soportes de sílice-alúmina de gran porosidad (49 al 54%) y de 4,76 mm de diámetro que poseían las características de los del ejemplo II, empleando el procedimiento de dicho ejemplo, con una excepción. Después de las operaciones de impregnación y desecación se separaron los catalizadores en tres porciones. Cada porción se activó mediante un procedimiento diferente.

20. La primera porción se activó con hidrógeno calentando el catalizador en una atmósfera de hidrógeno a 150 - 250C durante un periodo de aproximadamente 16 horas. Se empleo un flujo de hidrógeno de aproximadamente 3 a 20 litros por hora por cada 453 gms de catalizador para proporcionar hidrógeno en exceso suficiente para llevar a cabo la reducción del catalizador.

30. La segunda porción se activó en una atmósfera



de nitrógeno manteniéndola a una temperatura de unos 300 a unos 500°C durante un periodo de 15 horas. La velocidad de flujo del nitrógeno durante la activación fué de 8 a 25 litros por hora por cada 453 gms de catalizador.

La tercera porción de catalizador se activó en una atmósfera de aire manteniendo el catalizador a una temperatura de 150 a 250°C durante un periodo de 15 horas. La velocidad de flujo fué de 100 litros por hora por cada 453 gms de catalizador.

Las tres tandas o porciones de catalizador se probaron en condiciones equivalentes en un reactor de oxidación de etileno. Las condiciones de la reacción fueron las expuestas en el ejemplo III.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

Esquema de la Activación	% de selectividad de la Reacción	Concentración de óxido de etileno en el gas del producto, %
Atmósfera de hidrógeno	51,0	0,14
Atmósfera de nitrógeno	69,0	1,20
Atmósfera de aire	71,1	1,53

La tabla anterior nos muestra que el catalizador activado al aire ofrece la mayor productividad y las dobles ventajas descritas anteriormente.

326766

14 MAY



5. También se habrá de notar observando la tabla que aunque la productividad del catalizador activado en aire es mayor que la de los otros catalizadores en la misma temperatura, la selectividad de la reacción no solamente es mayor sino que de hecho es mayor que la de los otros dos catalizadores. Por tanto existe una ventaja de selectividad al par que una mayor productividad.

10. La activación del catalizador puede realizarse con un gas que contenga oxígeno. De preferencia el gas deberá contener al menos un 10% (en volumen) de oxígeno y se puede usar también oxígeno puro. El aire es el medio preferido por razones que es obvio explicar.

15. La activación puede llevarse a cabo a una temperatura de 150 a 400°C pero es conveniente realizarla a una temperatura del orden de 175 a 375°C y preferiblemente de 200 a 350°C.

20. La activación se completará en un periodo de 1/2 a 24 horas dependiendo de la temperatura. Es preferible emplear un tiempo de activación de 5 a 16 horas.

25. La activación puede realizarse sin flujo de gas portador de oxígeno o bien dicho flujo puede llegar a ser de hasta 500000 litros por hora por cada 453 gramos de catalizador pero es preferible emplear un flujo de 3.000 a 175.000 litros por hora por cada 453 gramos de catalizador.

30. Aquellos expertos en la materia verán que se pueden realizar diversas modificaciones del invento



por lo explicado en esta memoria. Se pretende comprender en el invento todas esas modificaciones a excepción de las que no queden dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica bajo el nº Ser. 456.003 de fecha 14 de mayo de 1965, acogiénose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita ler. Certificado de Adición en España, sobre:

10. " Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 281.221, concedida el 10 de enero de 1963, por: " Procedimiento de obtención de óxido de etileno"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 281.221, concedida el 10 de enero de 1963, por: Procedimiento de obtención de óxido de etileno, según el cual se forma una solución acuosa de sal de plata, las partículas de soporte se sumergen en la citada solución acuosa y se impregnan con la citada plata y dichas partículas se separan de la solución impregnante citada y se secan,

20. 25. 30.



caracterizadas porque la activación de dichas partículas de soporte impregnadas y secadas previamente a una temperatura moderada de 75 a 150°C, se efectúa en una atmósfera que contiene oxígeno.

5. 2ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque la sal de plata se emplea en una cantidad de aproximadamente un 5 a un 25%, en peso, sobre un soporte de sílice-aluminio, en partículas de un diámetro no superior a 4,76 mm., un diámetro medio de ppro de por lo menos 10 micras y un área de superficie inferior a un m² por g.

10. 3ª.- Mejoras, según reivindicación 2ª, caracterizadas porque el soporte tiene un diámetro de aproximadamente 1,59 a aproximadamente 4,76 mm. y la porosidad es superior al 48%.

15. 4ª.- Mejoras, según reivindicación 2ª, caracterizadas porque el soporte del catalizador es de aproximadamente 4,76 mm.

20. 5ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque la activación se efectúa en atmósfera de aire.

25. 6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 281.221, concedida el 10 de enero de 1963, por: Procedimiento de obtención de óxido de etileno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

74M
326766



Esta memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 MAY 1950

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GÓMEZ ACEDO Y MODET
p. Firmado: J. Fernández Ruiz